



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 05 947 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**B 01 J 20/30**  
A 61 L 15/60  
C 08 F 251/02

⑳ Aktenzeichen: 199 05 947.0  
㉔ Anmeldetag: 12. 2. 1999  
㉕ Offenlegungstag: 17. 8. 2000

㉚ **Anmelder:**  
Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der  
angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE  
  
㉛ **Vertreter:**  
Lichti und Kollegen, 76227 Karlsruhe

㉚ **Erfinder:**  
Muth, Oliver, 76227 Karlsruhe, DE; Hirth, Thomas,  
Dr., 77815 Bühl, DE

㉞ **Entgegenhaltungen:**  
DE 27 12 043 A1  
DE 26 47 420 A1

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉞ **Verfahren zur Herstellung von Superabsorbern und mittels eines solchen Verfahrens hergestellte Superabsorber**

㉞ Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Superabsorbern durch Pfropfcopolymerisation von Cellulose und Acrylsäure und/oder deren Derivaten vorgeschlagen, wobei die Cellulose in überkritischem Kohlendioxid in Gegenwart der Acrylsäure und/oder deren Derivate sowie eines hierbei im wesentlichen inaktiven Initiators zum Quellen gebracht und imprägniert wird, das mit Acrylsäure und/oder deren Derivaten beaufschlagte überkritische Kohlendioxid entfernt und die gequollene und imprägnierte Cellulose mit frischem überkritischem Kohlendioxid beaufschlagt wird und anschließend Temperatur und/oder Druck derart eingestellt werden, daß der Initiator aktiviert und die Acrylsäure und/oder deren Derivate durch Pfropfcopolymerisation unter Ausbildung von Seitenketten auf die Cellulose aufgepfropft und die Cellulose über die Seitenketten unter Bildung des Pfropfcopolymers vernetzt wird.

DE 199 05 947 A 1

DE 199 05 947 A 1

5 Unter Superabsorber (Super Absorbent Polymers, SAP) versteht man Polymere bzw. Polymermischungen, die in Wasserquellen und dabei ein Vielfaches ihrer Masse an Wasser absorbieren können. Sie werden in der Regel bewußt im Hinblick auf eine hohe Absorptionsfähigkeit von Flüssigkeiten entwickelt und gehen bei der Flüssigkeitsaufnahme in einen gelartigen Zustand über. Superabsorber werden z. B. in Form von Perlen zur Feuchtigkeitsabsorption im Humanbereich bei Windeln, Einlagen etc. verwendet.

20

B

|

B

|

B

|

B

|

25

B

|

B

|

30

---A-A-A-A-A-A-A-A-A---

B

|

B

|

B

|

35

(I)

20

C

|

D

|

C

|

C

|

25

D

|

C

|

D

|

30

---A-A-A-A-A-A-A-A-A---

C

|

D

|

D

|

35

(II)

Die US 5 663 237 beschreibt ein Verfahren zur Pfropfcopolymerisation eines aus wenigstens einem ethylenisch ungesättigten Monomer hergestellten Polymers mit einem ethylenisch ungesättigten Monomer, wobei sowohl das Polymer als auch das Monomer in einem überkritischen Lösungsmittel, z. B. in überkritischem Kohlendioxid, gequollen bzw. gelöst werden. Durch die Verwendung von überkritischem Kohlendioxid sollen einerseits flüssige Lösungsmittel, die häufig toxisch und/oder entflammbar sind, substituiert werden; durch die Pfropfcopolymerisation sollen andererseits Monomere an solche Polymere gebunden werden, deren Monomere mit den aufzupfropfenden Monomeren thermodynamisch inkompatibel, z. B. in flüssiger Phase nicht oder nur gering mischbar sind. Das Verfahren dient ausschließlich der Modifizierung synthetischer Polyolefine, wie Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polymethylmethacrylaten, Polycarbonaten oder Polyvinylchlorid. Da die erwähnten Polymere in überkritischem Kohlendioxid praktisch unlöslich und lediglich die Monomere eine ausreichende Löslichkeit aufweisen (M. A. McHugh, V. J. Krukonis: Supercritical Fluid Extraction – Principles and Practice, 2. Auflage, Butterworth-Heinemann, Boston, 1994), erfolgt die Pfropfcopolymerisation in heterogener Phase.

Der DE 36 09 829 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen, vernetzten Copolymerisaten durch Polymerisieren von Monomermischungen aus monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren Derivaten mit einem wenigstens zweifach ethylenisch ungesättigten Monomer sowie gegebenenfalls weiteren monoethylenisch ungesättigten Monomeren entnehmbar, wobei die Copolymerisation unter Druck in flüssigem oder überkritischem Kohlendioxid als inertem Verdünnungsmittel durchgeführt wird. Bei diesem Verfahren handelt es sich einerseits nicht um eine Pfropfpolymerisation bzw. Pfropfcopolymerisation; andererseits sollen lediglich synthetische Monomere polymerisiert und vernetzt und die mittels eines solchen Verfahrens hergestellten hochmolekularen vernetzten Copolymerisate als Verdickungsmittel für wäßrige Systeme, z. B. in Textildruckpasten, kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen, Dispersionsfarben, Klebstoffen oder Erdölbohrspülmitteln verwendet werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein umweltfreundliches, einfaches und kostengünstiges Verfahren zur Herstellung von Superabsorbent vorzuschlagen, welches den Einsatz flüssiger, häufig toxischer oder entflammbarer Lösungsmittel entbehrlich macht.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe mit einem Verfahren zur Herstellung von Superabsorbent durch Pfropfcopolymerisation von Cellulose und Acrylsäure und/oder Acrylsäurederivaten gelöst, wobei:

- 2

lene und imprägnierte Cellulose mit frischem überkritischem Kohlendioxid beaufschlagt wird und - Temperatur und/oder Druck derart eingestellt werden, daß der Initiator aktiviert und die Acrylsäure und/oder deren Derivate durch Pfropfcopolymerisation unter Ausbildung von Seitenketten auf die Cellulose aufgepfropft und die Cellulose über die Seitenketten unter Bildung des Pfropfcopolymers vernetzt wird.

Bekannte Superabsorber bestehen in der Regel ausschließlich aus synthetischen Polymeren, beispielsweise aus Polyacrylsäure oder Acrylsäure aufweisenden Copolymerisaten. Durch die erfindungsgemäße Verwendung eines natürlichen Polymeren, nämlich Cellulose, wird der überwiegende Anteil synthetischer Polymere durch ein natürliches Polymer ersetzt. Es können somit die bei der Entsorgung durch Verbrennung synthetischer Kunststoffe entstehenden  $\text{CO}_2$ -Emissionen gesenkt und die Erdölressourcen, aus denen die Grundstoffe der Kunststoffe gewonnen werden, geschont werden. Das natürliche Polymer Cellulose wird aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen und zeichnet sich durch eine ökologisch neutrale  $\text{CO}_2$ -Bilanz aus, was bedeutet, daß bei Verbrennung der Cellulose im Zuge der Entsorgung der Atmosphäre nicht mehr  $\text{CO}_2$  zugeführt wird, als ihr beim Wachstum der Rohstoffe entzogen wurde. Weiterhin ist Cellulose insbesondere biologisch abbaubar und kompostierbar und somit im Vergleich mit den meisten synthetischen Polymeren in einem wesentlich kürzeren Zeitraum rückstandslos abbaubar.

Der Einsatz von überkritischem Kohlendioxid als inertem Quell- und Lösungsmittel gestattet den völligen Verzicht herkömmlicher flüssiger Lösungsmittel, die häufig toxisch und/oder entflammbar sind. Der kritische Punkt von Kohlendioxid liegt bei etwa  $31^\circ\text{C}$  und 73 bar. Überkritisches Kohlendioxid ist chemisch inert, toxikologisch unbedenklich und läßt sich durch überführen in den unterkritischen Bereich, in dem es in Gasform übergeht, leicht abtrennen.

Vor der Pfropfcopolymerisation der Cellulose mit Acrylsäure und/oder deren Derivaten ist erfindungsgemäß vorgesehen, daß die Cellulose in einem ersten Schritt in überkritischem Kohlendioxid zum Quellen gebracht wird. Durch das Quellen der Cellulose in überkritischem Kohlendioxid wird diese dahingehend modifiziert, daß sie allein durch das Quellen ein erhöhtes Wasseraufnahmevermögen aufweist, indem ihre Sekundärstruktur verändert wird, ohne beispielsweise die einzelnen Glukoseeinheiten, aus denen die Cellulose aufgebaut ist, chemisch zu verändern und ohne die  $\beta$ -glukosidische Bindung der Glukoseeinheiten zu spalten. Erfindungsgemäß wird die Cellulose in Gegenwart der in überkritischem Kohlendioxid löslichen Acrylsäure und/oder deren Derivate sowie eines bei den Quellbedingungen im wesentlichen inaktiven Initiators gequollen, wobei sowohl die auf die Cellulose zu pfropfenden Monomere als auch der Initiator vor oder nach Beaufschlagung der Cellulose mit überkritischem Kohlendioxid zugesetzt werden können, oder es wird eine Lösung der Monomere und des Initiators in überkritischem Kohlendioxid vorgelegt und die Cellulose mit dieser Lösung beaufschlagt. Druck und Temperatur werden so eingestellt, daß die Monomere und der Initiator vollständig im überkritischem Kohlendioxid löslich sind und der Initiator gleichzeitig inaktiv ist, um eine vorzeitige Polymerisation der Monomere zu vermeiden. Die Quellzeit der Cellulose kann je nach gewünschten Produkteigenschaften bis zu vier Stunden betragen.

Vor Initiierung der Pfropfpolymerisation wird das mit Acrylsäure und/oder deren Derivaten beaufschlagte überkritische Kohlendioxid entfernt und die gequollene und imprägnierte Cellulose mit frischem überkritischem Kohlendioxid beaufschlagt, um zu verhindern, daß die im überkritischem Kohlendioxid gelösten Monomere bei der anschließenden Pfropfpolymerisation untereinander polymerisieren und eine die Cellulose einschließende Matrix aus z. B. Polyacrylsäure bilden. Durch die Beaufschlagung der imprägnierten Cellulose mit frischem überkritischem Kohlendioxid werden die Voraussetzungen für eine gezielte Pfropfcopolymerisation der Monomere an die Cellulose unter gleichzeitiger Vernetzung derselben geschaffen.

In einem zweiten Schritt werden Temperatur und/oder Druck derart eingestellt, daß der Initiator aktiviert und die Acrylsäure und/oder deren Derivate durch Pfropfcopolymerisation unter Ausbildung von Seitenketten auf die Cellulose aufgepfropft und die Cellulose über die Seitenketten unter Bildung des Pfropfcopolymers vernetzt wird.

Druck und Temperatur werden insbesondere so eingestellt, daß das überkritische Kohlendioxid die in der Cellulose imprägnierten aufzupfropfenden Monomere nicht herausgelöst und gleichzeitig der ebenfalls in der Cellulose imprägnierte Initiator aktiviert wird. Das überkritische Kohlendioxid erhöht während der Pfropfcopolymerisation die Beweglichkeit der Monomere in der gequollenen Cellulose und sorgt somit für eine ausreichende Polymerisation.

Durch das Aufpfropfen und insbesondere das Vernetzen der einzelnen Celluloseketten mit Acrylsäure und/oder deren Derivaten wird das Wasseraufnahmevermögen der Cellulose weiter erhöht, so daß das gebildete, aus über Polyacrylsäure-Seitenketten und/oder Seitenketten aus Polyacrylsäurederivaten vernetzten Celluloseketten bestehende Pfropfcopolymer ein Vielfaches seiner Masse an Wasser aufnehmen kann und einen hochwertigen Superabsorber darstellt.

Die Cellulose kann in beliebiger Form, beispielsweise in Pulverform oder in Form von Cellulosefasern eingesetzt werden.

Wie bereits erwähnt, wird die Pfropfcopolymerisation auf an sich bekannte Weise mittels eines Initiators ausgelöst. Als Initiator können insbesondere radikalische Initiatoren verwendet werden, beispielsweise Azoverbindungen oder Peroxide, die unter Einwirkung von Licht und/oder Wärme gespalten werden, so daß die entstehenden Spaltprodukte endständige Radikale aufweisen, die zum Auslösen der Pfropfcopolymerisation in der Lage sind. Beispielsweise können Makroinitiatoren eingesetzt werden, die aus Polymeren gebildet sind und unter Wärme und/oder Lichteinwirkung in Makroradikale zerfallen.

Insbesondere wird als Initiator Azoisobuttersäurenitril (AIBN) verwendet. AIBN ist in Wasser unlöslich, jedoch sowohl in den meisten organischen Lösungsmitteln als auch in überkritischem Kohlendioxid löslich und ist ein bekannter Initiator für radikalische Polymerisationen, wobei es unter Freisetzung von Stickstoff in zwei Isobuttersäurenitrilradikale mit tertiärem Kohlenstoffradikal zerfällt. Die Spaltung von AIBN unter Bildung der Radikale ist stark temperaturabhängig. Seine Halbwertszeit beträgt bei  $40^\circ\text{C}$  etwa zwei Wochen und bei  $80^\circ\text{C}$  etwa 60 min.

Temperatur und Druck beim Quellen und Imprägnieren der Cellulose bzw. bei der Pfropfpolymerisation sind entscheidend von dem verwendeten Initiator abhängig. Bei Verwendung von AIBN ist es zweckmäßig, das Quellen und Imprägnieren bei einer Temperatur zwischen  $31^\circ\text{C}$  und  $70^\circ\text{C}$ , insbesondere etwa  $40^\circ\text{C}$ , und - bei gleichzeitiger Verwendung von Acrylsäure als Monomer - bei einem Druck zwischen 100 bar und 400 bar, insbesondere etwa 150 bar, durchzuführen.

ren. Während in diesem Temperaturbereich AIBN im wesentlichen stabil ist, stellt der genannte Druckbereich eine vollständige Löslichkeit der Acrylsäure in überkritischem Kohlendioxid sicher.

Zur Initiierung der Pfropfcopolymerisation wird die Temperatur z. B. auf über 50°C, bei Verwendung von AIBN vorzugsweise auf etwa 80°C, erhöht, wobei der Druck aus Kostengründen z. B. auf etwa 80 bar abgesenkt werden kann. Ein solcher Druck gewährleistet in der Regel eine ausreichende Beweglichkeit des Monomers im gequollenen Substrat.

Durch Variation von Temperatur und Druck während der Pfropfcopolymerisation innerhalb des kritischen Bereichs von Kohlendioxid, also oberhalb von etwa 31°C und 73 bar, ist es möglich, die mittlere Molmasse des Pfropfcopolymers einzustellen, indem beispielsweise bei Absenkung des Drucks die Molmasse erhöht und bei Erhöhung des Drucks die Molmasse erniedrigt wird. Gleichfalls ist bei Verwendung eines radikalischen Initiators die Einstellung der Molmasse des Pfropfcopolymers über die Temperatur möglich, wobei bei Absenkung der Temperatur weniger Radikale gebildet und somit eine geringer Aufpfropfung bzw. Vernetzung und bei Erhöhung der Temperatur mehr Radikale gebildet und somit eine erhöhte Aufpfropfung bzw. Vernetzung der Cellulose mit Polyacrylsäureketten bzw. Ketten von Polyacrylsäurederivaten erfolgt.

In bevorzugter Ausführung ist vorgesehen, daß das Pfropfcopolymer nach seiner Herstellung wenigstens einmal mit überkritischem Kohlendioxid extrahiert wird. Hierdurch wird sichergestellt, daß keine Restmonomere von Acrylsäure und/oder Acrylsäurederivaten im Produkt verbleiben. Der Superabsorber ist somit von hoher Reinheit und weist weder organische Lösungsmittelreste noch reaktive Monomere, die aus einem unvollständigen Umsatz der Polymerisation resultieren, auf. Die Extraktion von Feststoffen mit überkritischen Fluiden (SFE, Supercritical fluid extraction) ist beispielsweise als analytisches Verfahren zur Bestimmung organischer Inhaltsstoffe in Bodenproben bekannt.

Die Erfindung ist weiterhin auf nach dem vorgenannten Verfahren hergestellte Superabsorber gerichtet, die insbesondere für Hygieneartikel, wie Windeln, Einlagen und dgl., eingesetzt werden können.

Nachstehend ist die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels unter Bezugnahme auf die Zeichnung näher erläutert, die einen Autoklaven zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zeigt.

In einem Labor-Autoklaven 1 mit einem Autoklavenkörper 2, einem Deckel 3, einer Heizeinrichtung 4, einer Einrichtung 5 zur Temperatur- und Druckmessung sowie einer Rühreinrichtung 8 werden 10 g Cellulosefasern in einer Probenhalterung 6 fixiert. Der Autoklav 1 wird verschlossen und mit etwa 10 g Acrylsäure und etwa 50 mg AIBN beaufschlagt. Gleichzeitig oder anschließend werden über einen Einlaß 7 15 bis 25 g überkritisches Kohlendioxid aufgegeben und der Autoklav 1 auf etwa 40°C aufgeheizt.

Durch die Kohlendioxidzugabe wird ein Druck von etwa 250 bar eingestellt und die Cellulose etwa vier Stunden unter kontinuierlichem Rühren gequollen bzw. mit Acrylsäure und AIBN imprägniert. Anschließend wird mit etwa 60 g überkritischem Kohlendioxid bei 40°C und 250 bar gespült und der Autoklav 1 mit frischem überkritischem Kohlendioxid mit einem Druck von etwa 75 bar beaufschlagt. Zur Initiierung der Pfropfcopolymerisation wird die Temperatur auf etwa 80°C erhöht. Nach einer Polymerisationszeit von etwa vier Stunden wird eine Extraktion mit 100 g überkritischem Kohlendioxid bei einer Temperatur von etwa 80°C und einem Druck von etwa 300 bar durchgeführt. Nach Abkühlen des Autoklaven 1 wird das restliche Kohlendioxid expandiert und das Pfropfcopolymer entnommen.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Superabsorbent durch Pfropfcopolymerisation von Cellulose und Acrylsäure und/oder Acrylsäurederivaten, wobei:

- die Cellulose in überkritischem Kohlendioxid in Gegenwart der Acrylsäure und/oder deren Derivate sowie eines Initiators zum Quellen gebracht und mit der Acrylsäure und/oder deren Derivaten sowie dem Initiator imprägniert wird, wobei ein bei den Quellbedingungen im wesentlichen inaktiver Initiator verwendet wird,
- das mit Acrylsäure und/oder deren Derivaten beaufschlagte überkritische Kohlendioxid entfernt und die gequollene und imprägnierte Cellulose mit frischem überkritischem Kohlendioxid beaufschlagt wird und
- Temperatur und/oder Druck derart eingestellt werden, daß der Initiator aktiviert und die Acrylsäure und/oder deren Derivate durch Pfropfcopolymerisation unter Ausbildung von Seitenketten auf die Cellulose aufgefropft und die Cellulose über die Seitenketten unter Bildung des Pfropfcopolymers vernetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Cellulose in Pulverform eingesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Cellulosefasern eingesetzt werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein radikalischer Initiator eingesetzt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Makroinitiator eingesetzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Initiator Azoisobuttersäurenitril (AIBN) eingesetzt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Quellen und Imprägnieren der Cellulose bei einer Temperatur zwischen 31°C und 70°C durchgeführt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Quellen und Imprägnieren der Cellulose bei einem Druck zwischen 100 bar und 400 bar durchgeführt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Pfropfcopolymerisation bei einer Temperatur zwischen 31°C und 200°C durchgeführt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Pfropfcopolymer nach seiner Herstellung wenigstens einmal mit überkritischem Kohlendioxid extrahiert wird.

11. Superabsorber, hergestellt nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10.

12. Verwendung eines Superabsorbers nach Anspruch 11 für Hygieneartikel, wie Windeln, Einlagen und dgl.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

